

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-227053

(43)Date of publication of application : 15.08.2003

(51)Int.Cl.

D03D 15/12

D01F 9/22

D02G 3/04

D02G 3/44

H01M 4/96

H01M 8/10

(21)Application number : 2002-025809

(71)Applicant : TOHO TENAX CO LTD

(22)Date of filing : 01.02.2002

(72)Inventor : SHIMAZAKI KENJI

TANAKA SHINTARO

TAKAMI YUSUKE

(54) WOVEN FABRIC OF SPUN YARN OF POLYACRYLONITRILE-BASED CARBON FIBER, AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a woven fabric of a spun yarn of a polyacrylonirile (PAN)- based carbon fiber which is a useful material as a carbon fiber material for an electrode material or the like for a polymer fuel cell, and to provide a method for producing the woven fabric.

SOLUTION: This woven fabric of the spun yarn of the PAN-based carbon fiber comprises 100 pts.mass PAN-based carbon fiber having 10-20  $\mu\text{m}$  fiber diameter DCA, and 5-25 pts.mass PAN-based carbon fiber having a fiber diameter DCB regulated so that the ratio of the diameters DCB/DCA is 0.4-0.8. The woven fabric has 0.2-0.5 mm thickness and 0.15-0.35 g/cm<sup>3</sup> bulk density. The woven fabric of the spun yarn is produced by the method comprising subjecting an oxidized fiber having a fiber diameter DOA and an oxidized fiber having a fiber diameter DOB in the relation in which the ratio DOB/DOA of the diameters of the oxidized fibers is 0.4-0.8 to a processing for forming the woven fabric of a spun yarn to provide a woven fabric of the spun yarn of the PAN-based oxidized fiber, and carbonizing the woven fabric.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-227053  
(P2003-227053A)

(43) 公開日 平成15年8月15日 (2003.8.15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト <sup>*</sup> (参考)
D 0 3 D 15/12		D 0 3 D 15/12	Z 4 L 0 3 6
D 0 1 F 9/22		D 0 1 F 9/22	4 L 0 3 7
D 0 2 G 3/04		D 0 2 G 3/04	4 L 0 4 8
	3/44		5 H 0 1 8
H 0 1 M 4/96		H 0 1 M 4/96	B 5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-25809 (P2002-25809)

(22) 出願日 平成14年2月1日 (2002.2.1)

(71) 出願人 000003090

東邦テナックス株式会社  
東京都文京区本郷二丁目38番16号

(72) 発明者 島崎 賢司

静岡県駿東郡長泉町上土狩234 東邦テナ  
ックス株式会社内

(72) 発明者 田中 慎太郎

静岡県駿東郡長泉町上土狩234 東邦テナ  
ックス株式会社内

(74) 代理人 100083688

弁理士 高畑 靖世

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアクリロニトリル系炭素繊維紡績糸織物、及びその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 高分子燃料電池用電極材等の炭素繊維材料として有用な素材であるポリアクリロニトリル (PAN) 系炭素繊維紡績糸織物、及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 繊維直径  $DC_A$  が  $10 \sim 20 \mu m$  の PAN 系炭素繊維 100 質量部と、繊維直径  $DC_B$  の PAN 系炭素繊維 5 ～ 25 質量部とからなる PAN 系炭素繊維紡績糸織物であって、前記炭素繊維の直径比  $DC_B / DC_A$  が  $0.4 \sim 0.8$  であり、厚さが  $0.2 \sim 0.5 mm$  であり、嵩密度が  $0.15 \sim 0.35 g/cm^3$  である PAN 系炭素繊維紡績糸織物。この紡績糸織物は、酸化繊維の直径比  $DO_B / DO_A$  が  $0.4 \sim 0.8$  の関係にある繊維直径  $DC_A$  の酸化繊維と繊維直径  $DO_B$  の酸化繊維とを紡績糸織物加工して PAN 系酸化繊維紡績糸織物を得、これを炭素化する等の方法で製造できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 繊維直径 $DC_A$ が $10\sim 20\mu m$ のポリアクリロニトリル系炭素繊維100質量部と、繊維直径 $DC_B$ のポリアクリロニトリル系炭素繊維5～25質量部とからなるポリアクリロニトリル系炭素繊維紡績糸織物であって、前記炭素繊維の直径比 $DC_B/DC_A$ が $0.4\sim 0.8$ であり、厚さが $0.2\sim 0.5mm$ であり、嵩密度が $0.15\sim 0.35g/cm^3$ であるポリアクリロニトリル系炭素繊維紡績糸織物。

【請求項2】 ポリアクリロニトリル系炭素繊維紡績糸織物を構成する紡績糸が、繊維直径 $DO_A$ のポリアクリロニトリル系炭素繊維と繊維直径 $DO_B$ のポリアクリロニトリル系炭素繊維との紡績糸である請求項1に記載のポリアクリロニトリル系炭素繊維紡績糸織物。

【請求項3】 厚さ方向の電気抵抗値が $3.5m\Omega$ 以下である請求項1に記載のポリアクリロニトリル系炭素繊維紡績糸織物。

【請求項4】 繊維直径 $DO_A$ が $13\sim 26\mu m$ のポリアクリロニトリル系酸化繊維100質量部と、前記酸化繊維に対するの直径比 $DO_B/DO_A$ が $0.4\sim 0.8$ である繊維直径 $DO_B$ のポリアクリロニトリル系酸化繊維5～25質量部とからなるポリアクリロニトリル系酸化繊維紡績糸織物を炭素化させることを特徴とする、繊維直径 $DC_A$ が $10\sim 20\mu m$ のポリアクリロニトリル系炭素繊維100質量部と、繊維直径 $DC_B$ のポリアクリロニトリル系炭素繊維5～25質量部とからなるポリアクリロニトリル系炭素繊維紡績糸織物であって、前記炭素繊維の直径比 $DC_B/DC_A$ が $0.4\sim 0.8$ であり、厚さが $0.2\sim 0.5mm$ であり、嵩密度が $0.15\sim 0.35g/cm^3$ であるポリアクリロニトリル系炭素繊維紡績糸織物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐熱性、断熱性に優れ、厚さが薄く且つ電気伝導性の良いポリアクリロニトリル(PAN)系炭素繊維紡績糸織物、及びその製造方法に関する。このPAN系炭素繊維紡績糸織物は、高分子燃料電池用電極材等に応用される。

## 【0002】

【従来の技術】PAN系炭素繊維紡績糸織物は、PAN系炭素繊維をシート状に形成したものであって、耐熱性、断熱性に優れ、通電性があるので、電極材等に用いられている。特に、低目付で厚さの薄いシート状のPAN系炭素繊維紡績糸織物は、場所をとらず軽量であり、高分子燃料電池用電極材等の炭素繊維材料として有用な素材である。

【0003】炭素繊維紡績糸織物としては、従来よりPAN系酸化繊維紡績糸織物を炭素化したものがある。

【0004】炭素繊維紡績糸織物の通電性を高く保ちつつ(電気抵抗値を低く保ちつつ)、厚さの薄い炭素繊維

紡績糸織物を得る為には、原料の酸化繊維紡績糸織物を予め圧縮処理する等の工程が必要となる。しかし、圧縮処理条件に付する場合、圧縮処理後、酸化繊維紡績糸織物の強度が低下する、炭素化時、強度が低下する及び炭素微粉末が発生し易い、並びに、処理コストがかかるなどの問題がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明者等は、解決すべき上記問題について鋭意検討した結果、繊維直径の異なるPAN系酸化繊維を炭素化処理する場合、細い繊維は太い繊維よりも大きく縮むことを知得した。また、細い繊維と太い繊維とを混合、紡績、製織した後、炭素化処理した場合、太い繊維の間に細い繊維が入り、得られる細い炭素繊維と太い炭素繊維とからなる炭素繊維紡績糸織物は緻密で厚さが薄く且つ電気伝導性の良いものになることを知得した。更に、繊維直径の異なるPAN系炭素繊維からなる上記炭素繊維紡績糸織物は、その製造工程において圧縮処理等の工程を必要とせず、そのため強度が高く保たれ、炭素微粉末が発生しにくく且つ処理コストがかからないことを知得し、本発明を完成するに至った。

【0006】従って、本発明の目的とするところは、上記問題を解決したPAN系炭素繊維紡績糸織物、及びその製造方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成する本発明は、以下に記載するものである。

【0008】〔1〕 繊維直径 $DC_A$ が $10\sim 20\mu m$ のポリアクリロニトリル系炭素繊維100質量部と、繊維直径 $DC_B$ のポリアクリロニトリル系炭素繊維5～25質量部とからなるポリアクリロニトリル系炭素繊維紡績糸織物であって、前記炭素繊維の直径比 $DC_B/DC_A$ が $0.4\sim 0.8$ であり、厚さが $0.2\sim 0.5mm$ であり、嵩密度が $0.15\sim 0.35g/cm^3$ であるポリアクリロニトリル系炭素繊維紡績糸織物。

【0009】〔2〕 ポリアクリロニトリル系炭素繊維紡績糸織物を構成する紡績糸が、繊維直径 $DO_A$ のポリアクリロニトリル系炭素繊維と繊維直径 $DO_B$ のポリアクリロニトリル系炭素繊維との紡績糸である〔1〕に記載のポリアクリロニトリル系炭素繊維紡績糸織物。

【0010】〔3〕 厚さ方向の電気抵抗値が $3.5m\Omega$ 以下である〔1〕に記載のポリアクリロニトリル系炭素繊維紡績糸織物。

【0011】〔4〕 繊維直径 $DO_A$ が $13\sim 26\mu m$ のポリアクリロニトリル系酸化繊維100質量部と、前記酸化繊維に対するの直径比 $DO_B/DO_A$ が $0.4\sim 0.8$ である繊維直径 $DO_B$ のポリアクリロニトリル系酸化繊維5～25質量部とからなるポリアクリロニトリル系酸化繊維紡績糸織物を炭素化させることを特徴とする、繊維直径 $DC_A$ が $10\sim 20\mu m$ のポリアクリロニ

トリル系炭素繊維100質量部と、繊維直径 $DC_B$ のポリアクリロニトリル系炭素繊維5~25質量部とからなるポリアクリロニトリル系炭素繊維紡績糸織物であって、前記炭素繊維の直径比 $DC_B/DC_A$ が0.4~0.8であり、厚さが0.2~0.5mmであり、嵩密度が0.15~0.35g/cm<sup>3</sup>であるポリアクリロニトリル系炭素繊維紡績糸織物の製造方法。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0013】本発明のPAN系炭素繊維紡績糸織物は、繊維直径 $DC_A$ が10~20 $\mu$ mのPAN系炭素繊維（炭素繊維A）100質量部と、繊維直径 $DC_B$ のPAN系炭素繊維（炭素繊維B）5~25質量部とが互いに混合されてなる。炭素繊維Aと炭素繊維Bとの混合形態は1本の炭素繊維紡績糸に両繊維が混合していても、炭素繊維Aからなる炭素繊維紡績糸と、炭素繊維Bからなる炭素繊維紡績糸とを用いて織物を形成しても良い。

【0014】炭素繊維Aと炭素繊維Bとの質量比（ $WC_B/WC_A$ ）が0.05未満の場合は、炭素繊維紡績糸織物の嵩密度が0.15g/cm<sup>3</sup>より低くなって通電性が悪くなるなどの不具合を生ずるので好ましくない。 $WC_B/WC_A$ が0.25を超える場合は、炭素繊維紡績糸織物における炭素繊維Aと炭素繊維Bとの分散性が悪くなる、並びに、紡績糸織物の強度が低下するなどの不具合を生ずるので好ましくない。

【0015】PAN系炭素繊維紡績糸織物を構成する炭素繊維の直径比 $DC_B/DC_A$ は0.4~0.8である。炭素繊維の直径比 $DC_B/DC_A$ が0.4未満の場合は、炭素繊維Aと炭素繊維Bとの混合状態において繊維の分散ムラを生じて炭素繊維紡績糸織物の強度が低下するので好ましくない。炭素繊維の直径比 $DC_B/DC_A$ が0.8を超える場合も、炭素繊維紡績糸織物の強度が低下するので好ましくない。

【0016】PAN系炭素繊維紡績糸織物を構成する炭素繊維の繊維直径 $DC_A$ は10~20 $\mu$ mである。繊維直径 $DC_A$ が10 $\mu$ m未満の場合は、炭素繊維紡績糸織物の強度が低下するので好ましくない。繊維直径 $DC_A$ が20 $\mu$ mを超える場合は、紡績糸織物の加工性が悪いので好ましくない。

【0017】PAN系炭素繊維紡績糸織物の厚さは0.2~0.5mmである。

【0018】PAN系炭素繊維紡績糸織物の厚さが0.2mm未満の場合は、この炭素繊維紡績糸織物を高分子電解質型燃料電池用電極材とすると、電極材の通電性は高いが、炭素化時、強度が低下する及び炭素微粉末が発生しやすいなどの不具合を生ずるので好ましくない。

【0019】PAN系炭素繊維紡績糸織物の厚さが0.5mmを超える場合は、この炭素繊維紡績糸織物を高分子電解質型燃料電池用電極材とすると、電極材の通電性が低く、電池性能が低下するので好ましくない。

【0020】PAN系炭素繊維紡績糸織物の嵩密度は0.15~0.35g/cm<sup>3</sup>である。

【0021】PAN系炭素繊維紡績糸織物の嵩密度が0.15g/cm<sup>3</sup>未満の場合は、この炭素繊維紡績糸織物を高分子電解質型燃料電池用電極材とすると、電極材の通電性が低く、電池性能が低下するので好ましくない。

【0022】PAN系炭素繊維紡績糸織物の嵩密度が0.35g/cm<sup>3</sup>を超える場合は、この炭素繊維紡績糸織物を高分子電解質型燃料電池用電極材とすると、電極材の通電性は高いが、炭素化時、強度が低下する及び炭素微粉末が発生しやすいなどの不具合を生ずるので好ましくない。

【0023】本発明のPAN系炭素繊維紡績糸織物の厚さ方向の電気抵抗値は、後述する測定方法により測定して得られる電気抵抗値で3.5m $\Omega$ 以下が好ましく、通常は0.5~3.5m $\Omega$ である。

【0024】本発明のPAN系炭素繊維紡績糸織物は、種々の方法で製造でき、特に制限がない。

【0025】以下に好ましい製造方法の一例を示す。即ち、先ず繊維直径 $DO_A$ が13~26 $\mu$ mのPAN系酸化繊維（酸化繊維A）100質量部と、前記酸化繊維Aに対する直径比 $DO_B/DO_A$ が0.4~0.8である繊維直径 $DO_B$ のPAN系酸化繊維（酸化繊維B）5~25質量部とを混合した後、紡績糸織物加工してPAN系酸化繊維紡績糸織物を得、このPAN系酸化繊維紡績糸織物を炭素化させることによって製造することができる。炭素化方法は従来公知の方法が採用できる。

【0026】酸化繊維Aと酸化繊維Bとの質量比（ $WO_B/WO_A$ ）が0.05未満の場合は、酸化繊維紡績糸織物の嵩密度が0.18g/cm<sup>3</sup>より低くなる、並びに、酸化繊維紡績糸織物を炭素化して得られる炭素繊維紡績糸織物の嵩密度が0.15g/cm<sup>3</sup>より低くなって通電性が悪くなるなどの不具合を生ずるので好ましくない。 $WO_B/WO_A$ が0.25を超える場合は、酸化繊維Aと酸化繊維Bとの分散性が悪く、カーディング加工、精紡加工、及び製織加工、即ち紡績糸織物加工、並びに、炭素化が難しくなるので好ましくない。

【0027】なお、この製造方法においては、炭素繊維Aは酸化繊維Aに由来し、炭素繊維Bは酸化繊維Bに由来しているので、酸化繊維Aの比重と酸化繊維Bの比重とがほぼ同じ場合、酸化繊維Aと酸化繊維Bとの質量比（ $WO_B/WO_A$ ）の値は、炭素繊維Aと炭素繊維Bとの質量比（ $WC_B/WC_A$ ）とほぼ同じ値である。

【0028】酸化繊維の直径比 $DO_B/DO_A$ が0.4未満の場合は、酸化繊維Aと酸化繊維Bとの混合時、繊維の分散ムラを生じて酸化繊維紡績糸織物の強度が低下する、並びに、炭素化時、紡績糸織物が切断されやすい及び炭素微粉末が発生しやすいなどの不具合を生ずるので好ましくない。酸化繊維の直径比 $DO_B/DO_A$ が0.8

を超える場合は、酸化繊維Aと酸化繊維Bとの混合後のカーディング中にスライバー切れを生じやすい、酸化繊維紡績糸織物の嵩密度が $0.18\text{ g/cm}^3$ より低くなる、並びに、酸化繊維紡績糸織物を炭素化して得られる炭素繊維紡績糸織物の嵩密度が $0.15\text{ g/cm}^3$ より低くなって通電性が悪くなるなどの不具合を生ずるので好ましくない。

【0029】繊維直径 $DO_A$ が $13\mu\text{m}$ 未満の場合は、酸化繊維紡績糸織物を炭素化して得られる炭素繊維紡績糸織物の強度が低下するので好ましくない。繊維直径 $DO_A$ が $26\mu\text{m}$ を超える場合は、酸化繊維Aと酸化繊維Bとを混合した後、カーディングしてスライバーを得、このスライバーを精紡加工、製織加工して中間原料の酸化繊維紡績糸織物を得る際、カーディング加工性、精紡加工性、製織加工性が低下するので好ましくない。

【0030】上記PAN系酸化繊維紡績糸織物は、酸化繊維の直径比 $DO_B/DO_A$ が $0.4\sim 0.8$ の関係にある酸化繊維Aと酸化繊維Bとを前記質量割合で分散させた後、カーディングしてスライバーを得、このスライバーを精紡加工して紡績糸を得、この紡績糸をシート状に製織加工することによって製造することができる。これらの紡績糸織物加工方法は従来公知の方法が適宜採用できる。

【0031】なお、PAN系酸化繊維紡績糸織物の嵩密度は、 $0.18\sim 0.45\text{ g/cm}^3$ が好ましい。

【0032】PAN系酸化繊維紡績糸織物の嵩密度が $0.18\text{ g/cm}^3$ 未満の場合は、この酸化繊維紡績糸織物を炭素化して得られる炭素繊維紡績糸織物を高分子電解質型燃料電池用電極材とすると、電極材の通電性が低く、電池性能が低下するので好ましくない。

【0033】 $0.45\text{ g/cm}^3$ を超える嵩密度のPAN系酸化繊維紡績糸織物を得るには、過度な圧縮処理条件に付する圧縮処理を必要とするため、圧縮処理後、酸化繊維紡績糸織物の強度が低下するので好ましくない。なお、この過度に圧縮処理したPAN系酸化繊維紡績糸織物を炭素化してPAN系酸化繊維紡績糸織物を得る場合、得られる炭素繊維紡績糸織物を高分子電解質型燃料電池用電極材とすると、電極材の通電性は高いが、炭素化時、強度が低下する及び炭素微粉末が発生しやすいなどの不具合を生ずるので好ましくない。

【0034】

【実施例】本発明を以下の実施例及び比較例により具体的に説明する。

【0035】以下の実施例及び比較例の条件により酸化繊維紡績糸織物、及び炭素繊維紡績糸織物を作製した。原料酸化繊維、酸化繊維紡績糸織物、及び炭素繊維紡績糸織物の諸物性値を、以下の方法により測定した。

【0036】比重：液置換法（JIS R-7601、置換液：エチルアルコール）により測定した。

【0037】厚さ：直径 $30\text{ mm}$ の円形圧板で $200\text{ g}$

の荷重（ $2.8\text{ kPa}$ ）時の厚さを測定した。

【0038】目付：酸化繊維紡績糸織物又は炭素繊維紡績糸織物の寸法及び質量から、単位面積当たりの質量を算出した。

【0039】嵩密度：上記条件により測定した厚さ及び目付から算出した。

【0040】紡績糸織物を構成する繊維の直径、及びその含有量：図1の繊維直径測定方法の概略説明図に示すように、測定対象の紡績糸織物を $5\text{ cm}$ 角にカットし、この $5\text{ cm}$ 角カット紡績糸織物2を更に $3\text{ mm}$ 間隔で短冊4にカットした。次いで短冊4をピンセットでほぐした後、 $200\text{ ml}$ ビーカー6に入れ、これに1体積%のエタノール水溶液を $150\text{ ml}$ 添加し、繊維8をエタノール水溶液に分散させた。

【0041】この繊維分散液10をスボイトで採取し、プレパラートに載せ、倍率 $200$ 倍で顕微鏡写真を撮った。この顕微鏡写真から、検体数 $n=100$ について繊維直径を測定した。繊維直径の測定値は、 $\mu\text{m}$ 単位で小数1桁まで求めた。

【0042】この繊維直径測定値について、横軸を繊維直径、縦軸を繊維の個数としてヒストグラムにまとめると、太い繊維のピークと、細い繊維のピークとが出現した。各ピークの $\pm 10\%$ の繊維直径における繊維の個数から、各繊維直径の平均値を算出し、測定対象が炭素繊維紡績糸織物の場合は、それぞれ $DC_A\mu\text{m}$ 及び $DC_B\mu\text{m}$ とした。

【0043】細い繊維と太い繊維との含有量の質量比（ $WC_B/WC_A$ ）は、（細い繊維の個数 $\times DC_B^2$ ）／（太い繊維の個数 $\times DC_A^2$ ）の式を用いて算出した。

【0044】電気抵抗値：2枚の $50\text{ mm}$ 角（厚さ $10\text{ mm}$ ）の金メッキした電極に炭素繊維紡績糸織物を圧力 $1\text{ MPa}$ で挟み、両電極間の電気抵抗値（ $R(\text{m}\Omega)$ ）を測定し、これをその厚さにおける抵抗値と表示した。

【0045】セル電圧：炭素繊維紡績糸織物を $50\text{ mm}$ 角にカットし、これに触媒（Pt-Ru）を $0.3\text{ mg/cm}^2$ 担持させて、高分子電解質型燃料電池電極材を得た。高分子電解質膜（ナフィオン117）の両側に、上記 $50\text{ mm}$ 角にカットした電極材を接合してセルを構成し、温度 $80^\circ\text{C}$ 、電流密度 $1.60\text{ A/cm}^2$ においてセル電圧を測定した。

【0046】実施例1

表1に示すように、繊度 $2.0\text{ dtex}$ 、比重 $1.39$ 、繊維直径 $14.0\mu\text{m}$ （ $DO_A$ ）のPAN系酸化繊維Aのカットファイバー（カット長 $51\text{ mm}$ ） $100$ 質量部に、繊度 $0.90\text{ dtex}$ 、比重 $1.40$ 、繊維直径 $10.0\mu\text{m}$ （ $DO_B$ ）のPAN系酸化繊維Bのカットファイバー（カット長 $51\text{ mm}$ ） $23$ 質量部を均一に混打綿機により混合した後、カーディングし、スライバーを得た。上記 $DO_A$ と $DO_B$ の値から繊維直径比 $DO_B/DO_A$ の値は $0.71$ と算出される。また、酸化繊維

Aと酸化繊維Bとの質量比 $WO_B/WO_A$ は0.23と算出される。

【0047】上記スライバーを精紡し、40番手双糸（PAN系酸化繊維紡績糸（紡績糸番手：2/40））を作製した。この酸化繊維紡績糸を製織し、織り形態：平織、紡績糸打込み本数40本/in（40本/（2.54cm））、目付160g/m<sup>2</sup>、厚さ0.45mm、嵩密度が0.36g/cm<sup>3</sup>のPAN系酸化繊維紡績糸織物を得た。

【0048】このPAN系酸化繊維紡績糸織物を、窒素雰囲気下、処理温度1500℃で2分間炭素化し、PAN系炭素繊維紡績糸織物を得た。

【0049】得られたPAN系炭素繊維紡績糸織物は、表1に示すように目付が97g/m<sup>2</sup>、厚さが0.40mm、嵩密度が0.24g/cm<sup>3</sup>、電気抵抗値が2.1mΩ、セル電圧が0.74Vであり、良好な物性の紡績糸織物であった。

【0050】このPAN系炭素繊維紡績糸織物において、原料酸化繊維Aに由来する太い炭素繊維Aの直径は11.1μm（DC<sub>A</sub>）、原料酸化繊維Bに由来する細い炭素繊維Bの直径は8.1μm（DC<sub>B</sub>）であった。これらDC<sub>A</sub>とDC<sub>B</sub>の値から繊維直径比DC<sub>B</sub>/DC<sub>A</sub>の値は0.73と算出される。また、炭素繊維Aと炭素繊維Bとの質量比WC<sub>B</sub>/WC<sub>A</sub>は0.23であった。

【0051】実施例2

表1に示すように、織度2.0dtex、比重1.39、繊維直径14.0μm（DO<sub>A</sub>）のPAN系酸化繊維Aのカットファイバー（カット長51mm）100質量部に、織度0.72dtex、比重1.40、繊維直径8.0μm（DO<sub>B</sub>）のPAN系酸化繊維Bのカットファイバー（カット長51mm）10質量部を均一に混打綿機により混合した後、カーディングし、スライバーを得た。上記DO<sub>A</sub>とDO<sub>B</sub>の値から繊維直径比DO<sub>B</sub>/DO<sub>A</sub>の値は0.57と算出される。また、酸化繊維Aと酸化繊維Bとの質量比WO<sub>B</sub>/WO<sub>A</sub>は0.25と算出される。

【0052】上記スライバーを精紡し、40番手双糸（PAN系酸化繊維紡績糸（紡績糸番手：2/40））を作製した。この酸化繊維紡績糸を製織し、織り形態：平織、紡績糸打込み本数40本/in（40本/（2.54cm））、目付160g/m<sup>2</sup>、厚さ0.47mm、嵩密度が0.34g/cm<sup>3</sup>のPAN系酸化繊維紡績糸織物を得た。

【0053】このPAN系酸化繊維紡績糸織物を、窒素雰囲気下、処理温度1500℃で2分間炭素化し、PAN系炭素繊維紡績糸織物を得た。

【0054】得られたPAN系炭素繊維紡績糸織物は、

表1に示すように目付が88g/m<sup>2</sup>、厚さが0.45mm、嵩密度が0.20g/cm<sup>3</sup>、電気抵抗値が2.8mΩ、セル電圧が0.70Vであり、良好な物性の紡績糸織物であった。

【0055】このPAN系炭素繊維紡績糸織物において、原料酸化繊維Aに由来する太い炭素繊維Aの直径は10.5μm（DC<sub>A</sub>）、原料酸化繊維Bに由来する細い炭素繊維Bの直径は6.5μm（DC<sub>B</sub>）であった。これらDC<sub>A</sub>とDC<sub>B</sub>の値から繊維直径比DC<sub>B</sub>/DC<sub>A</sub>の値は0.62と算出される。また、炭素繊維Aと炭素繊維Bとの質量比WC<sub>B</sub>/WC<sub>A</sub>は0.10であった。

【0056】実施例3

表1に示すように、織度2.0dtex、比重1.39、繊維直径14.0μm（DO<sub>A</sub>）のPAN系酸化繊維Aのカットファイバー（カット長51mm）100質量部に、織度0.90dtex、比重1.40、繊維直径10.0μm（DO<sub>B</sub>）のPAN系酸化繊維Bのカットファイバー（カット長51mm）15質量部を均一に混打綿機により混合した後、カーディングし、スライバーを得た。上記DO<sub>A</sub>とDO<sub>B</sub>の値から繊維直径比DO<sub>B</sub>/DO<sub>A</sub>の値は0.71と算出される。また、酸化繊維Aと酸化繊維Bとの質量比WO<sub>B</sub>/WO<sub>A</sub>は0.15と算出される。

【0057】上記スライバーを精紡し、55番手双糸（PAN系酸化繊維紡績糸（紡績糸番手：2/55））を作製した。この酸化繊維紡績糸を製織し、織り形態：平織、紡績糸打込み本数53本/in（53本/（2.54cm））、目付145g/m<sup>2</sup>、厚さ0.39mm、嵩密度が0.37g/cm<sup>3</sup>のPAN系酸化繊維紡績糸織物を得た。

【0058】このPAN系酸化繊維紡績糸織物を、窒素雰囲気下、処理温度1500℃で2分間炭素化し、PAN系炭素繊維紡績糸織物を得た。

【0059】得られたPAN系炭素繊維紡績糸織物は、表1に示すように目付が87g/m<sup>2</sup>、厚さが0.35mm、嵩密度が0.25g/cm<sup>3</sup>、電気抵抗値が2.0mΩ、セル電圧が0.75Vであり、良好な物性の紡績糸織物であった。

【0060】このPAN系炭素繊維紡績糸織物において、原料酸化繊維Aに由来する太い炭素繊維Aの直径は11.0μm（DC<sub>A</sub>）、原料酸化繊維Bに由来する細い炭素繊維Bの直径は8.0μm（DC<sub>B</sub>）であった。これらDC<sub>A</sub>とDC<sub>B</sub>の値から繊維直径比DC<sub>B</sub>/DC<sub>A</sub>の値は0.73と算出される。また、炭素繊維Aと炭素繊維Bとの質量比WC<sub>B</sub>/WC<sub>A</sub>は0.15であった。

【0061】

【表1】

表1

実施例No 又は 比較例No		実施例1	実施例2	実施例3
原料 酸化 繊維 A	織度 (dtex)	2.0	2.0	2.0
	繊維直径 ( $DO_A \mu m$ )	14.0	14.0	14.0
	比重	1.39	1.39	1.39
	カット長 (mm)	51	51	51
原料 酸化 繊維 B	織度 (dtex)	0.90	0.72	0.90
	繊維直径 ( $DO_B \mu m$ )	10.0	8.0	10.0
	比重	1.40	1.40	1.40
	カット長 (mm)	51	51	51
酸化 繊維 紡績 糸織 物	質量比 ( $WO_B/WO_A$ )	0.23	0.10	0.15
	繊維直径比 ( $DO_B/DO_A$ )	0.71	0.57	0.71
	紡績糸番手	2/40	2/40	2/55
	織り形態	平織	平織	平織
	紡績糸打込本数 (本/in)	40	40	53
	目付 ( $g/m^2$ )	160	160	145
	厚さ (mm)	0.45	0.47	0.39
	嵩密度 ( $g/cm^3$ )	0.36	0.34	0.37
炭素 繊維 紡績 糸織 物	質量比 ( $WC_B/WC_A$ )	0.23	0.10	0.15
	繊維直径 ( $DC_A \mu m$ )	11.1	10.5	11.0
	繊維直径 ( $DC_B \mu m$ )	8.1	6.5	8.0
	繊維直径比 ( $DC_B/DC_A$ )	0.73	0.62	0.73
	目付 ( $g/m^2$ )	97	88	87
	厚さ (mm)	0.40	0.45	0.35
	嵩密度 ( $g/cm^3$ )	0.24	0.20	0.25
	電気抵抗値 (mΩ)	2.1	2.8	2.0
	セル電圧 (V)	0.74	0.70	0.75

## 【0062】比較例1

表2に示すように、織度2.0dtex、比重1.39、繊維直径14.0 $\mu m$  ( $DO_A$ ) のPAN系酸化繊維Aのカットファイバー (カット長51mm) 100質量部に、織度0.90dtex、比重1.40、繊維直径10.0 $\mu m$  ( $DO_B$ ) のPAN系酸化繊維Bのカットファイバー (カット長51mm) 4質量部を均一に混打綿機により混合した後、カーディングし、スライバーを得た。上記 $DO_A$ と $DO_B$ の値から繊維直径比 $DO_B/DO_A$ の値は0.71と算出される。また、酸化繊維Aと酸化繊維Bとの質量比 $WO_B/WO_A$ は0.05と算出される。

【0063】上記スライバーを精紡し、40番手双糸 (PAN系酸化繊維紡績糸 (紡績糸番手: 2/40)) を作製した。この酸化繊維紡績糸を製織し、織り形態: 平織、紡績糸打込み本数40本/in (40本/(2.54cm))、目付160 $g/m^2$ 、厚さ0.60mm、嵩密度が0.27 $g/cm^3$ のPAN系酸化繊維紡績糸織物を得た。

【0064】このPAN系酸化繊維紡績糸織物を、窒素雰囲気下、処理温度1500℃で2分間炭素化し、PAN系炭素繊維紡績糸織物を得た。

【0065】得られたPAN系炭素繊維紡績糸織物は、表1に示すように目付が87 $g/m^2$ 、厚さが0.61mm、嵩密度が0.14 $g/cm^3$ 、電気抵抗値が3.8mΩ、セル電圧が0.67Vであり、良好な物性の紡績糸織物ではなかった。

【0066】このPAN系炭素繊維紡績糸織物において、原料酸化繊維Aに由来する太い炭素繊維Aの直径は11.1 $\mu m$  ( $DC_A$ )、原料酸化繊維Bに由来する細い炭素繊維Bの直径は8.0 $\mu m$  ( $DC_B$ ) であった。これら $DC_A$ と $DC_B$ の値から繊維直径比 $DC_B/DC_A$ の値は0.72と算出される。また、炭素繊維Aと炭素繊維Bとの質量比 $WC_B/WC_A$ は0.04であった。

## 【0067】比較例2

表2に示すように、織度2.0dtex、比重1.39、繊維直径14.0 $\mu m$  ( $DO_A$ ) のPAN系酸化繊維Aのカットファイバー (カット長51mm) 100質



量部に、織度0.72dtex、比重1.40、繊維直径8.0 $\mu$ m(DO<sub>B</sub>)のPAN系酸化繊維Bのカットファイバー(カット長51mm)84質量部を均一に混打綿機により混合した後、カーディングし、スライバーを得た。上記DO<sub>A</sub>とDO<sub>B</sub>の値から繊維直径比DO<sub>B</sub>/DO<sub>A</sub>の値は0.57と算出される。また、酸化繊維Aと酸化繊維Bとの質量比WO<sub>B</sub>/WO<sub>A</sub>は0.84と算出される。

【0068】上記スライバーを精紡し、PAN系酸化繊維紡績糸を作製しようとしたところ、この紡績時に糸切れが多発し紡績糸は得られなかった。

【0069】比較例3

表2に示すように、織度2.0dtex、比重1.39、繊維直径14.0 $\mu$ m(DO<sub>A</sub>)のPAN系酸化繊維

維Aのカットファイバー(カット長51mm)100質量部に、織度0.45dtex、比重1.40、繊維直径4.5 $\mu$ m(DO<sub>B</sub>)のPAN系酸化繊維Bのカットファイバー(カット長51mm)20質量部を均一に混打綿機により混合した後、カーディングし、スライバーを得た。上記DO<sub>A</sub>とDO<sub>B</sub>の値から繊維直径比DO<sub>B</sub>/DO<sub>A</sub>の値は0.32と算出される。また、酸化繊維Aと酸化繊維Bとの質量比WO<sub>B</sub>/WO<sub>A</sub>は0.20と算出される。

【0070】上記スライバーを精紡し、PAN系酸化繊維紡績糸を作製しようとしたところ、この紡績時に糸切れが多発し紡績糸は得られなかった。

【0071】

【表2】

表2

実施例No 又は 比較例No		比較例1	比較例2	比較例3
原料 酸化 繊維 A	織度 (dtex)	2.0	2.0	2.0
	繊維直径 (DO <sub>A</sub> $\mu$ m)	14.0	14.0	14.0
	比重	1.39	1.39	1.39
	カット長 (mm)	51	51	51
原料 酸化 繊維 B	織度 (dtex)	0.90	0.72	0.45
	繊維直径 (DO <sub>B</sub> $\mu$ m)	10.0	8.0	4.5
	比重	1.40	1.40	1.40
	カット長 (mm)	51	51	51
酸化 繊維 紡績 糸織 物	質量比 (WO <sub>B</sub> /WO <sub>A</sub> )	0.04×	0.84×	0.20
	繊維直径比 (DO <sub>B</sub> /DO <sub>A</sub> )	0.71	0.57	0.32×
	紡績糸番手	2/40	紡績時に糸切れ多発し紡績糸が得られず	紡績時に糸切れ多発し紡績糸が得られず
	織り形態	平織		
	紡績糸打込本数 (本/in)	40		
	目付 (g/m <sup>2</sup> )	160		
	厚さ (mm)	0.60×		
	嵩密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.27		
炭素 繊維 紡績 糸織 物	質量比 (WC <sub>B</sub> /WC <sub>A</sub> )	0.04×		
	繊維直径 (DC <sub>A</sub> $\mu$ m)	11.1		
	繊維直径 (DC <sub>B</sub> $\mu$ m)	8.0		
	繊維直径比 (DC <sub>B</sub> /DC <sub>A</sub> )	0.72		
	目付 (g/m <sup>2</sup> )	87		
	厚さ (mm)	0.61×		
	嵩密度 (g/cm <sup>3</sup> )	0.14×		
	電気抵抗値 (m $\Omega$ )	3.8×		
	セル電圧 (V)	0.67×		

【0072】

【発明の効果】本発明のPAN系炭素繊維紡績糸織物は、上記構成にしたので、薄く、低目付で、高強度で、嵩密度が高く、更に電気抵抗が低い。

【0073】本発明の細い炭素繊維と太い炭素繊維とか

らなるPAN系炭素繊維紡績糸織物の製造方法は、細い酸化繊維と太い酸化繊維とからなる中間原料のPAN系酸化繊維紡績糸織物を得、これを炭素化することによって得られる。この酸化繊維紡績糸織物を炭素化することにより、細い酸化繊維が大きく収縮し且つ太い繊維の間

に細い繊維が入って紡績糸織物の高密度化が達成され通電性が高くなると共に、太い酸化繊維が炭素化して紡績糸織物の高強度化が達成される。

【0074】本発明の製造方法により製造する炭素繊維紡績糸織物は、低目付で厚さが薄いので、場所をとらず軽量であり且つ強度が高く、高分子燃料電池用電極材等の炭素繊維材料として有用な素材である。

【0075】更に、本発明のPAN系炭素繊維紡績糸織物を製造方法によれば、圧縮処理等の工程を必要とせず、また炭素微粉末が発生しにくいものである。

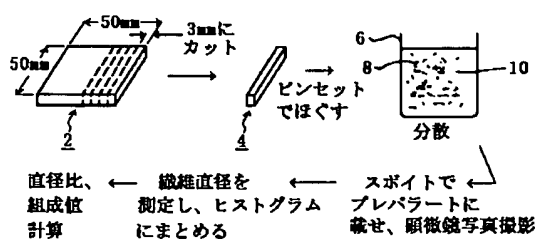
【図面の簡単な説明】

【図1】紡績糸織物を構成する繊維の直径及び含有量の測定方法を示す概略説明図である。

【符号の説明】

- 2 5cm角にカットした紡績糸織物
- 4 3mm間隔でカットした短冊
- 6 200mlビーカー
- 8 繊維
- 10 繊維分散液

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

H01M 8/10

識別記号

F I

H01M 8/10

テーム (参考)

(72)発明者 高見 祐介

静岡県駿東郡長泉町上土狩234 東邦テナックス株式会社内

Fターム(参考) 4L036 MA04 MA35 MA40 PA31 PA33

4L037 CS02 CS03 FA02 FA15 FA20  
PA53 PA67 PC11 UA04

4L048 AA16 AA33 AA46 AA53 AB01  
AC13 AC14 CA05 CA06 DA24

5H018 AA01 DD05 DD06 EE05 HH01  
HH03 HH05

5H026 AA06 BB01 CX03 EE05 HH01  
HH05 HH06